

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179871

(P2002-179871A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
14/18		14/18	4 J 0 2 6
259/08		259/08	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/25		C 0 8 K 5/25	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-381010(P2000-381010)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000.12.14)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 浅川 昭彦

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 内野 文二

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100095599

弁理士 折口 信五

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体の水性分散体

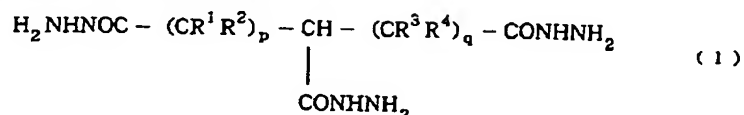
(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐溶剤性、耐水性、基材への密着性に優れ、さらに高光沢を有する塗膜を形成しうる常温架橋可能な含フッ素共重合体の水性分散体を提供する。

【解決手段】 カルボニル基を有する含フッ素共重合体 (A1) 粒子の水性分散体、または同一粒子内に含フッ素共重合体と (メタ) アクリル系重合体を含有し、前記含フッ素共重合体および/または (メタ) アクリル系重合体がカルボニル基を有する、含フッ素複合重合体 (A2) 粒子の水性分散体と、前記カルボニル基1モルに対し0.03~1モルの、1分子中に3つ以上の-CONHNH<sub>2</sub>基を有する化合物 (B) を含有させる。

## 【特許請求の範囲】

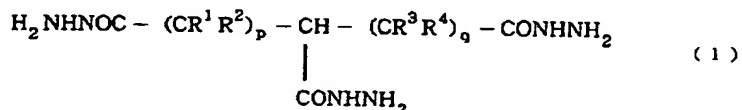
【請求項1】 カルボニル基を有する含フッ素共重合体 (A1) 粒子の水性分散体と、前記カルボニル基1モルに対し0.03～1モルの、1分子中に3つ以上の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)を含有することを\*



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれに水素原子または水酸基であり、pは0～3の整数であり、qは2～8の整数であり、p+q≤8かつp<qを満足する。)で表わされるトリカルボヒドラジド化合物である請求項1に記載の含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項3】 前記含フッ素共重合体(A1)が、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含有するものである請求項1または2に記載の含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項4】 同一粒子内に含フッ素共重合体と(メ ※



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれに水素原子または水酸基であり、pは0～3の整数であり、qは2～8の整数であり、p+q≤8かつp<qを満足する。)で表わされるトリカルボヒドラジド化合物である請求項4に記載の含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項6】 前記含フッ素共重合体が、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含有するものである請求項4 30 または5に記載の含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項7】 前記1分子中に3つ以上の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)がブタントリカルボヒドラジドである請求項1～6のいずれかに記載の含フッ素共重合体の水性分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は常温架橋可能な含フッ素共重合体の水性分散体に関し、特に耐候性、耐溶剤性、耐水性、基材への密着性に優れ、さらに高光沢を有する塗 40 膜を形成しうる常温架橋可能な含フッ素共重合体の水性分散体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテルおよびその他各種の単量体を重合して得られる共重合体が、室温で有機溶媒に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などフッ素樹脂の有する優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており(例えば特開昭55-44083号公報)、建 50

\* 特徴とする含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項2】 1分子中に3つ以上の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)が、下記式(1)

【化1】

※タ)アクリル系重合体を含有し、前記含フッ素共重合体および/または(メタ)アクリル系重合体がカルボニル基を有する、含フッ素複合重合体(A2)粒子の水性分散体と、前記カルボニル基1モルに対し0.03～1モルの、1分子中に3つ以上の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)を含有することを特徴とする含フッ素共重合体の水性分散体。

【請求項5】 1分子中に3つ以上の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)が、下記式(1)

【化2】

築などの分野で使用が増大しつつある。一方、近年大気汚染の観点から有機溶剤の使用に対して規制が行われつつあるため、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する需要が高まっており、フッ素樹脂についてもそのための検討がなされており、フッ素樹脂が乳化重合で製造できることが報告されている(特開昭55-25411号公報)。

【0003】架橋タイプの含フッ素共重合体の水性分散体としては、フルオロオレフィン、カルボニル基含有単量体、および親水性マクロモノマを重合して得られる含フッ素共重合体と、ヒドラジド化合物とを含む含フッ素水性分散体(特開平7-97497号公報)や、含フッ素共重合体およびアクリル系重合体を含み、アクリル系重合体中にカルボニル基含有単量体が共重合された複合重合体粒子の水性分散体と、ヒドラジド化合物とを含有する含フッ素水性分散体(特開平7-268163号公報)が提案されている。しかし、塗装される基材の種類によって充分な塗膜の密着性が得られない、耐溶剤性が不充分などの問題があった。一方、分子内に1つ以上のカルボニル基またはケトン基を有する単量体とその他の単量体を共重合して得られる共重合体と、3官能ヒドラジド化合物からなる水性樹脂組成物が提案されている

(特開平11-343377号公報)が、該共重合体が炭化水素系単量体から構成されているため、水性塗料として使用した場合、塗膜の耐候性が不充分であった。

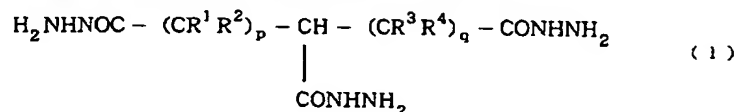
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来

技術の有する問題点を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、耐候性、耐溶剤性、耐水性、基材への密着性に優れ、高光沢を有する塗膜を形成しうる常温架橋可能な含フッ素共重合体の水性分散体を提供することを目的とする。

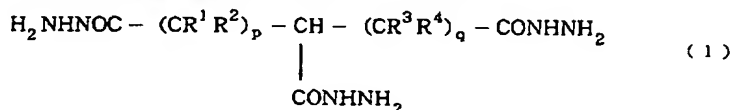
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明は、カルボニル基を有する含フッ素共重合体 (A1) 粒子の\*



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれに水素原子または水酸基であり、 $p$ は0～3の整数であり、 $q$ は2～8の整数であり、 $p+q \leq 8$ かつ $p < q$ を満足する。) で表わされるトリカルボヒドラジド化合物である含フッ素共重合体の水性分散体である。

【0007】また、本発明は、上記含フッ素共重合体の水性分散体において、前記含フッ素共重合体 (A1) が、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含有するものである含フッ素共重合体の水性分散体である。また、本発明は、同一粒子内に含フッ素共重合体と (メタ) アクリル系重合体を含有し、前記含フッ素共重合体および\*

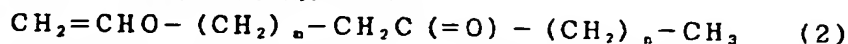


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれに水素原子または水酸基であり、 $p$ は0～3の整数であり、 $q$ は2～8の整数であり、 $p+q \leq 8$ かつ $p < q$ を満足する。) で表わされるトリカルボヒドラジド化合物である含フッ素共重合体の水性分散体である。また、本発明は、上記含フッ素複合重合体 (A2) の水性分散体において、前記含フッ素共重合体が、フルオロオレフィンに基づく重合単位を含有するものである含フッ素共重合体の水性分散体である。さらに、本発明は、上記含フッ素共重合体 (A1) または含フッ素複合重合体 (A2) の水性分散体において、前記1分子中に3つ以上の $-\text{CONHNH}_2$ 基を有する化合物 (B) がブタントリカルボヒドラジドである含フッ素共重合体の水性分散体である。以下、本発明の水性分散体について、詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】含フッ素共重合体 (A1) は、カルボニル基を有する。含フッ素共重合体 (A1) は、

(a) 含フッ素単量体に基づく重合単位と、(b) カルボニル基含有単量体に基づく重合単位を必須成分として★



(式中、 $m$ は0～5の整数であり、 $n$ は0～5の整数で

\* 水性分散体と、前記カルボニル基1モルに対し0.03～1モルの、1分子中に3つ以上の $-\text{CONHNH}_2$ 基を有する化合物 (B) を含有することを特徴とする含フッ素共重合体の水性分散体である。また、本発明は、上記含フッ素共重合体の水性分散体において、1分子中に3つ以上の $-\text{CONHNH}_2$ 基を有する化合物 (B) が、下記式 (1)

【0006】

【化3】

※/または (メタ) アクリル系重合体がカルボニル基を有する、含フッ素複合重合体 (A2) 粒子の水性分散体と、前記カルボニル基1モルに対し0.03～1モルの、1分子中に3つ以上の $-\text{CONHNH}_2$ 基を有する化合物 (B) を含有することを特徴とする含フッ素共重合体の水性分散体である。また、本発明は、上記含フッ素複合重合体 (A2) の水性分散体において、1分子中に3つ以上の $-\text{CONHNH}_2$ 基を有する化合物 (B) が、下記式 (1)

【0008】

【化4】

★含有するものが好ましい。(a) 成分は、含フッ素単量体であり、好ましくはフルオロオレフィンである。フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンおよびヘキサフルオロプロピレンなど、1分子中にフッ素原子が2～10程度のフルオロオレフィンが好ましく、このうちパーハロオレフィンがより好ましい。特にクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンが好ましく用いられる。フルオロオレフィンに基づく重合単位は、含フッ素共重合体 (A1) に20～80モル%の割合で含有されることが好ましい。フルオロオレフィンに基づく重合単位が余りに少ないと耐候性が充分に発揮されず、また多すぎると水分散性が極めて悪くなるため好ましくない。30～70モル%であることがより好ましい。特に40～60モル%が好ましい。(b) 成分は、カルボニル基含有単量体であり、好ましくは下記式 (2)

【0010】

【化5】

ある。) で表わされるビニルエーテル型カルボニル基含

有単量体、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、(メタ)アクリルオキシアルキルプロパナール、アセトニトリルアクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。特に、式(2)で表わされるビニルエーテル型カルボニル基含有単量体、ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。カルボニル基含有単量体に基づく重合単位は、含フッ素共重合体(A1)に1~30モル%の割合で含有されることが好ましい。3~20モル%が特に好ましい。

【0011】さらに、含フッ素共重合体(A1)は、

(a)成分、(b)成分と共重合可能な炭化水素系単量体として、水酸基含有単量体が共重合されることが好ましい。水酸基含有単量体を含有することにより、塗膜とした時の基材への密着性が向上する。例えば、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノアリルエーテルの如きヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートの如きアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；ヒドロキシアルキルビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエステルなどが例示される。水酸基含有単量体に基づく重合単位は、含フッ素共重合体(A1)に0.1~25モル%の割合で含有されることが好ましい。また、含フッ素共重合体の水性分散体の安定性を向上させるため、カルボン酸基またはポリオキシエチレン基を含有する単量体を共重合してもよい。カルボン酸基含有単量体として、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ウンデシレン酸が例示される。ポリオキシエチレン基を含有する単量体としては、前記水酸基含有単量体へのエチレンオキシド付加物が例示される。エチレンオキシド付加量は、2~20モルが好ましい。

【0012】特にヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類やヒドロキシアルキルビニルエステル類へのエチレンオキシド付加物が好ましく用いられる。カルボン酸基またはポリオキシエチレン基を含有する単量体に基づく重合単位は、含フッ素共重合体(A1)に0.05~25モル%の割合で含有されることが好ましい。0.2~20モル%が特に好ましい。前記含フッ素共重合体(A1)は、上記単量体の他にこれらと共重合可能な、炭化水素系単量体が共重合されたものであってもよい。

【0013】その他共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエー

ル類；ブチルビニルエステル、オクチルビニルエステルなどのビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などのビニル系化合物；エチルアリルエーテルなどのアリルエーテル類やブチルアリルエステルなどのアリルエステル類；アクリル酸ブチルなどのアクリル酸のエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸のエステル；ビニルトリエトキシシラン、トリエトキシシリルビニルエーテルなどの加水分解性シリル基含有単量体等が例示される。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類が好ましく採用される。ここで、オレフィン類としては炭素数2~10程度のものが好ましく、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類としては、炭素数2~15程度の直鎖状、分岐状あるいは脂環状のアルキル基を有するものが好ましく採用される。特に、ビニルエーテル類がフルオロオレフィンとの交互共重合性に優れ、含フッ素共重合体塗膜の耐候性が良好となるため好ましい。

【0014】含フッ素共重合体(A1)粒子の水性分散体は、前記(a)成分、(b)成分、および必要に応じてその他の単量体を使用して、水性媒体中で乳化重合することにより製造することができる。含フッ素共重合体(A1)を得るための乳化重合においては、界面活性剤が好ましく用いられる。界面活性剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、またはそれらが組み合わせて用いられ、あるいは両性界面活性剤を用いることもできる。アニオン性界面活性剤としては、高級アルコール硫酸塩のエステル、たとえばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩などが用いられる。ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類、およびその誘導体などが用いられる。両性界面活性剤としてはラウリルベタインなどが用いられる。

【0015】乳化重合を行う際、重合系内のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いることが好ましい。pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムなどの無機塩基類およびトリエチルアミン、トリオクチルアミンなどの有機塩基類等が例示され、無機塩基類と有機塩基類とを併用してもよい。pH調整剤の添加量は、重合速度が遅くならないように、重合系内のpHが6以上になるよう添加されることが好ましい。乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様

に重合開始剤の添加により行なわれる。かかる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができるが、水溶性重合開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩等の過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組合わせからなるレドックス重合開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀等を共存させた系の無機系重合開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスブチロニトリル等の有機系重合開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、乳化重合条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体 100 質量部当り、0.005~0.5 質量部程度が好ましく採用される。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

【0016】さらに、乳化重合開始温度は主に重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は、0~100℃、特に 20~90℃程度が好ましく採用される。また、反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は 0.1~10MPa、特に 0.2~5MPa 程度を採用するのが望ましい。含フッ素共重合体 (A1) 粒子の水性分散体における含フッ素共重合体 (A1) 粒子の含有量は、特に制限ないが、15~70 質量%が好ましく、25~60 質量%が特に好ましい。

【0017】含フッ素複合重合体 (A2) 粒子は、同一粒子内に含フッ素共重合体と (メタ) アクリル系重合体を含有し、前記含フッ素共重合体および/または (メタ) アクリル系重合体はカルボニル基を有する。含フッ素複合重合体 (A2) 中の含フッ素共重合体は、含フッ素共重合体 (A1) と同様であり、(a') 含フッ素単量体に基づく重合単位が必須成分として含有され、さらに (b') カルボニル基含有単量体に基づく重合単位を含有するものが好ましい。含フッ素複合重合体 (A2) 中の含フッ素共重合体における (a') 成分および (b') 成分は、含フッ素共重合体 (A1) における (a) 成分、(b) 成分と、同様である。(a') 成分に基づく重合単位の含有量は、含フッ素共重合体 (A1) と同様である。(b') 成分に基づく重合単位の含有量は、1~20 モル%が好ましく、3~15 モル%が特に好ましい。

【0018】また、含フッ素複合重合体 (A2) の含フッ素共重合体における共重合される他の単量体も、それらに基づく重合単位の含有量も、含フッ素共重合体 (A1) と同様である。さらに、重合方法、重合条件も含フッ素共重合体 (A1) と同様である。含フッ素複合重合体 (A2) における (メタ) アクリル系重合体は、(メタ) アクリル系単量体に基づく重合単位を有する。ここで、(メタ) アクリルとは、アクリルとメタクリルの両

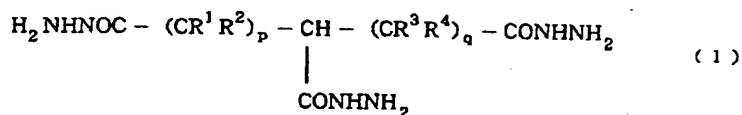
者を意味する。(メタ) アクリル系単量体としては、下記の単量体が例示される。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数 1~18 のアルキルエステル；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数 2~8 のアルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数 2~8 のヒドロキシルアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数 3~18 のアルケニルオキシアルキルエステル； $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルトリメトキシシラン等の加水分解性シシル基を含有するもの、さらにアクリル酸、メタクリル酸等が例示される。

【0019】該 (メタ) アクリル系重合体は、カルボニル基を有することが好ましい。カルボニル基含有単量体としては、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシアルキル (メタ) アクリレート、ホルミルスチロール、さらに (メタ) アクリルオキシアルキルプロパナール、アセトニトリルアクリレート、ジアセトン (メタ) アクリレートなどが挙げられる。特にジアセトンアクリルアミドが好ましく用いられる。これらカルボニル基含有単量体に基づく重合単位は、(メタ) アクリル系重合体に好ましくは 5~50 モル%の割合で含有される。さらに好ましくは、10~30 モル%含有される。含フッ素複合重合体 (A2) は、含フッ素共重合体とアクリル系重合体を質量比で 95/5~40/60 の割合で含有する。アクリル系重合体の割合が 5 質量%より少ないと、基材への密着性に劣る。また、アクリル系重合体の割合が 60 質量%より多いと、耐候性が低下する。さらに好ましくは、含フッ素共重合体とアクリル系重合体を質量比で 90/10~60/40 の割合で含有する。

【0020】含フッ素複合重合体 (A2) 粒子の水性分散体は、含フッ素共重合体の水性分散体中で、(メタ) アクリル系単量体を、例えばシード重合法によって重合することにより得ることができる。シード重合法において使用可能なラジカル重合開始剤としては、前記含フッ素共重合体を調製するための乳化重合開始剤として例示したものが好ましい。その使用量も前記と同様とするこ

とができる。シード重合方法は、反応系の氷点から沸点までの温度範囲で通常の方法により行われる。含フッ素複合重合体(A2)粒子の水性分散体における含フッ素複合重合体(A2)粒子の含有量は、特に制限ないが、15~70質量%が好ましく、25~60質量%が特に好ましい。

【0021】本発明で用いる化合物(B)は、1分子中に3つ以上の-CONHNH<sub>2</sub>基を有する化合物である。3官能以上であるために3次元的架橋が可能であり、従来の2官能性ヒドラジドに比べて、架橋密度を高くすることができる。1分子中に3つ以上の-CONHNH<sub>2</sub>基を有する化合物(B)は、1分子中に3つ以上のカルボン酸基あるいはカルボン酸エステルを含有する\*



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれに水素原子または水酸基であり、pは0~3の整数であり、qは2~8の整数であり、p+q≤8かつp<qを満足する。)

式(1)のトリカルボヒドラジド化合物を架橋剤として用いた場合、得られる塗膜の耐溶性、基材への密着性を飛躍的に高めることができる。化合物(B)の具体例としては、1, 2, 4-ブタントリカルボヒドラジド、1, 1, 4-ブタントリカルボヒドラジド、1, 2, 5-ペンタントリカルボヒドラジド、1, 3, 6-ヘキサントリカルボヒドラジド、1, 3, 7-ヘプタントリカルボヒドラジド等の脂肪族のトリカルボン酸トリヒドラジド、水酸基を有する化合物としては1-ヒドロキシ1, 2, 4-ブタントリカルボヒドラジド等が挙げられるが、好ましくは1, 2, 4-ブタントリカルボヒドラジド、1, 2, 5-ペンタントリカルボヒドラジドが挙げられ、特に好ましくは1, 2, 4-ブタントリカルボヒドラジドが挙げられる。

【0023】化合物(B)の含有量は、含フッ素共重合体(A1)または含フッ素複合重合体(A2)中のカルボニル基1モルに対し、0.03~1モルであり、好ましくは0.07~0.7モルであり、特に好ましくは0.1~0.4モルである。0.03モルより少ないと十分な架橋が得られず耐溶性、耐水性などの高性能化が期待できない。1モルより多く配合すると貯蔵安定性も悪くなるため好ましくない。本発明の水性分散体には、親水性有機溶剤が添加されていてもよい。しかし、親水性有機溶剤は溶剤規制があるので添加されていないことが好ましい。親水性有機溶剤を使用する場合は、安定性の面から20質量%以下とすることが好ましい。親水性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、ブチロセロ

\* 任意の化合物に、水加ヒドラジンを加熱下に反応させることによって得られる。化合物(B)の具体例としては、例えば、エチレンジアミン4酢酸テトラヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、クエン酸ヒドラジド、下記式(1)で表わされるトリカルボヒドラジド化合物が例示されるが、好ましくは下記式(1)で表わされるトリカルボヒドラジド化合物等が挙げられる。

【0022】

【化6】

ソルブ等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類等が挙げられる。

【0024】本発明の水性分散体は、そのままでも水性塗料として使用可能であるが、必要に応じて着色剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤などを混合してもよい。着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。水性分散体の安定性を向上させるためにpH調整剤を添加してもよい。また、水性塗料として使用する場合には必要により、他の硬化剤を配合してもよい。他の硬化剤としては、メラミン樹脂、イソシアネート、オキサゾリン化合物の例示され、これらのうち一種類配合してもよく、あるいは数種類を配合してもよい。これらの他の硬化剤と組み合わせた場合には必要に応じて、2液型塗料として使用される。また、本発明の含フッ素共重合体の水性分散体は、単独で水性塗料として使用されるばかりでなく、各種水性塗料とのブレンドにより使用することも可能である。さらに無機塗料と複合化して使用することも可能である。

【0025】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。本発明は、これらの例により何ら制限されるものではない。以下の製造例、実施例および比較例において、「部」および「%」は、それぞれ「質量部」および「質量%」を意味する。

(合成例1)

含フッ素共重合体(A1)粒子の水性分散体  
内容積2リットルのステンレス製攪拌機付オートクレーブ(耐圧50kg/cm<sup>2</sup>)にシクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル(CHMVE)/エチルビニルエーテル(EVE)/シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)/CHMVEへのエチレンオキシド(E

○) 付加物 (平均分子量 800) / カルボニル基含有単量体を 10 / 10 / 20 / 5 / 5 (モル比) の割合で含有する単量体混合物 50 部、イオン交換水 100 部、乳化剤 (日本乳化剤 (株) 製、商品名: Newcol 293) 1 部、乳化剤 (日本乳化剤 (株) 製、商品名: Newcol 240) 1 部、炭酸カリウム 0.1 部、過硫酸アンモニウム 0.1 部を仕込み、氷冷で冷却して、窒素の圧入、脱気を繰り返して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) を 10 部仕込んだ後に 60℃ で反応を開始する。この時のオートクレープの圧力はゲージ圧で 0.5 MPa で、反応が進行すると圧力が低下するが、圧力が一定 (0.5 MPa) になるように CTFE をさらに 40 部添加する。その後ゲージ圧がほぼ 0 MPa になるまで反応を行なった。総反応時間は 10 時間であった。その結果、含フッ素共重合体粒子の水性分散体を得られた。

【0026】 (合成例 2~3) 乳化重合に用いる単量体組成を表 1 に示すように変更し、それ以外は合成例 1 に記載の方法に準じて含フッ素共重合体粒子の水性分散体を得た。

(合成例 4) 内容積 2 リットルのステンレス製攪拌機付オートクレープ (耐圧 5 MPa) にイオン交換水 100 部、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 0.1 部を仕込み、氷冷で冷却して、窒素の圧入、脱気を繰り返して溶存空気を除去した後、VdF/CTFE/TFE を 75/15/10 (モル比) の割合で含有する単量体混合物にて 60℃ で 0.8 MPa まで加圧した。次に、酢酸エチル 2 g、過硫酸アンモニウム 0.3 g を圧入し、槽内圧力が 0.8 MPa になるように単量体混合物を連続供給し、50 時間反応を行った後、槽内を常温、常圧に戻し、反応を停止させた。その結果、含フッ素共重合体粒子の水性分散体を得られた。

【0027】

【表 1】

単量体仕込み量 (モル%)

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
CTFE	50	50	50	10
TFE				15
VdF				75
CHMVE への印付加物	5	2		
CHMVE	10	10	5	
EVE	10	10	5	
CHVE	20	28	20	
V-9			20	
カルボニル基含有単量体	5			

表中の略号は、以下に示すものである。

CTFE: クロロトリフルオロエチレン

TFE: テトラフルオロエチレン

VdF: フッ化ビニリデン

CHMVE: シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル

EVE: エチルビニルエーテル

CHVE: シクロヘキシルビニルエーテル

V-9: ベオバー 9 (シェル化学社製)

カルボニル基含有単量体:  $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{C}$   
 $\text{H}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

【0028】 (合成例 5) 窒素ガス導入管、滴下ロート、攪拌機および温度計の備えられた 2 リットル丸底フラスコに、合成例 2 で製造された含フッ素共重合体の水分散体 1000 部、脱イオン水 100 部を入れ、フラスコ内を十分に窒素置換し 60℃ に昇温した。一方で、下記の配合からなる単量体混合物を作成した。

メタクリル酸メチル	40 部
メタクリル酸ブチル	35 部
メタクリル酸ヒドロキシエチル	5 部
メタクリル酸	5 部
ジアセトンアクリルアミド	15 部

攪拌下、反応器を 60℃ に保ったまま、上記単量体混合物を滴下した後、過硫酸アンモニウム 0.1 g を添加し反応を開始した。さらに 3 時間保ち攪拌を続けた。上記操作の終了後、反応器を冷却し、同一粒子内に含フッ素共重合体とアクリル系重合体を含有する含フッ素複合重合体粒子の水性分散体を得た。得られた水性分散体は固形分濃度 48%、粘度 10 センチポイズ (20℃)、pH 7.4、平均粒子径 0.20 μm、最低造膜温度 40℃ であった。

【0029】 (合成例 6~8) 乳化重合に用いる含フッ素共重合体、単量体組成を表 2 に示すように変更し、それ以外は合成例 5 に記載の方法に準じて、含フッ素複合重合体粒子の水性分散体を得た。

【表 2】

含フッ素樹脂水性分散体、(メタ)アクリル系単量体仕込み量 (質量部)

	合成例 6	合成例 7	合成例 8
含フッ素共重合体粒子の水性分散体の種類	合成例 2	合成例 3	合成例 4
含フッ素共重合体粒子の水性分散体の仕込み量	1000	1000	1000
脱イオン水	100	150	200
MMA	40	80	100
BuMA	40	60	60
MA	2	10	20
DAAm	18	20	20

表中の略号は、以下に示すものである。

MMA: メタクリル酸メチル

BuMA: メタクリル酸ブチル

EA: アクリル酸エチル

MA: メタクリル酸

DAAm: ジアセトンアクリルアミド

【0030】 (実施例 1~4) 上記合成例 1、5~8 により得られたカルボニル基含有含フッ素共重合体粒子の水性分散体およびカルボニル基含有含フッ素複合重合体粒子の水性分散体に、それぞれカルボニル基 1 モルに対して 0.3 モルの架橋剤 1, 2, 4-ブタントリカルボン酸トリヒドラジドを配合した。該水性分散体 71 部に、酸化チタン (石原産業社製、商品名: CR90) 10 部、造膜助剤 (チッソ社製、商品名: Cs-12)



5. 4部、増粘剤（ヘキスト合成社製、商品名：レオビスCR）0.3部、分散剤（サンノブコ社製、商品名：ノスコスパース44-C）0.8部、消泡剤（ダウコーニング社製、商品名：FSアンチフォーム90）0.6部、イオン交換水10.3部を用いて配合して、塗料を調製した。これらの塗料をアルミニウム板上に、乾燥膜厚40 $\mu$ mとなるようにエアスプレーで塗布し、20℃で1週間乾燥し試験片を得た。

【0031】（比較例1～3）カルボニル基含有含フッ素共重合体粒子の水性分散体およびカルボニル基含有含フッ素共重合体粒子の水性分散体に、それぞれカルボニル基1モルに対して架橋剤として0.5モルのアジピン酸ジヒドライドを配合し、それ以外は実施例1に記載の方法により試験片を得た。これら試験片について耐候 \*

\*性、耐水性および耐溶剤性、密着性、初期光沢の試験を行った。その結果を表3に示す。耐候性評価はQUV試験3000時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまりみられないものを○とした。耐溶剤性評価はキシレンに浸漬した布でラビングテストを行い塗膜の破損した回数を調べた。密着性はJIS K5400に基づき、2mm間隔25個のマスを作り、テープ剥離試験を行った。残ったマスの数を示す。初期光沢は、光沢計（スガ試験器（株）製）を用いて反射角60°の光沢を測定した。耐水性評価は60℃の温水に1週間浸漬後、塗膜のふくれや剥離のないものを○、あるものを△とした。

【0032】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
含フッ素 共重合体	合成例 1	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 1	合成例 5	合成例 7
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○
初期光沢	77	85	76	72	65	75	80	65
耐溶剤性	300回 <	300回 <	300回 <	300回 <	300回 <	200回	180回	150回
密着性	25	25	20	23	20	10	10	5
耐水性	○	○	○	○	○	△	△	△

【0033】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体の水性分散体は、耐候性、耐溶剤性、耐水性および基材への密着性に優れ、さらに高光沢を有する塗膜を形成することができ、常温架橋可能な塗膜を与えることができる。また、※

※本発明の水性分散体を用いた水性塗料は、溶剤規制などの問題に心配がなく、幅広い用途に適用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど外装用無機建材の塗装などに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 51/06

識別記号

F I  
C08L 51/06

ターマート（参考）

Fターム（参考） 4J002 BC121 BD121 BD141 BD151  
BD161 BE041 BE051 BG071  
BG131 BN201 EQ026  
4J011 PA66 PC02  
4J026 AA26 BA27 FA04 FA07 GA09  
4J100 AB07Q AC24P AC25P AC26P  
AC27P AC31P AE09Q AE09R  
AE10R AE18R AF06Q AG08R  
AJ01R AJ02R AL08Q AL09R  
AM21Q BA03R BA12Q BA13Q  
BA14Q BC04R CA04 CA05  
EA06 JA01